

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 707 028 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.04.1996 Patentblatt 1996/16

(21) Anmeldenummer: 95116087.8

(22) Anmeldetag: 12.10.1995

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 77/02**, C08G 77/06,
C08J 3/09, C08G 77/20,
C08G 77/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 14.10.1994 DE 4436817

(71) Anmelder: Wacker-Chemie GmbH
D-81737 München (DE)

(72) Erfinder:
• Weidner, Richard, Dr.
D-84489 Burghausen (DE)
• Hockemeyer, Friedrich
D-84533 Martl (DE)

• Frey, Volker, Dr.
D-84489 Burghausen (DE)
• Müller, Reinhardt, Dr.
D-84489 Burghausen (DE)
• Jahn, Hartmut
D-84489 Burghausen (DE)

(74) Vertreter: Budczinski, Angelika et al
c/o Wacker-Chemie GmbH,
Hanns-Seidel-Platz 4
D-81737 München (DE)

(54) **Organopolysiloxanharzlösungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Beschichtungsmassen**

(57) Organopolysiloxanharzlösungen, die 1-Alkene enthalten und frei sind von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Organopolysiloxanmassen, aus denen klebrige Stoffe abweisende Überzüge hergestellt werden können.

EP 0 707 028 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Organopolysiloxanharzlösungen, die frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen sind und 1-Alkene enthalten, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Beschichtungsmassen.

Organopolysiloxanharze sowie Verfahren zu der Herstellung von Organopolysiloxanharz sind vielfach bekannt. Beispielsweise wird in EP 195 936 A (Toray Silicone Co., Ltd.; ausgegeben am 1. Oktober 1986) ein Verfahren zur Herstellung von sogenannten MQ-Harzen durch Hydrolyse von Alkylsilikat mit einem monofunktionellen Silan beschrieben, wobei das Reaktionsgemisch mindestens 5 Gewichtsprozent Hydrogenchlorid enthält und das Alkylsilikat als letzte Komponente langsam zugetropft wird. Des weiteren beschreibt DE 42 16 139 A (Wacker-Chemie GmbH; ausgegeben am 18. November 1993) ein Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanharz durch saure Hydrolyse von Silanen bzw. deren teilweiser Hydrolysate und basischer Nachbehandlung in Anwesenheit von wasserunlöslichem organischen Lösungsmittel, insbesondere Toluol, welches bei der gleichzeitigen destillativen Entfernung von Wasser und Alkohol als sogenannter Schlepper wirkt. Die Entfernung von Wasser und Alkohol ist insbesondere zur Herstellung von Siliconharz mit einem niedrigen Gehalt an Si-gebundenen Hydroxy- und Alkoxygruppen wichtig.

Beschichtungsmassen, die aliphatisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, sind ebenfalls bereits bekannt. So werden beispielsweise in EP 108 208 B1 (General Electric Co.; ausgegeben am 27. April 1988) und EP 216 376 A1 (General Electric Co.; ausgegeben am 1. April 1987) Trennbeschichtungsmassen für den Selbstklebesektor beschrieben, die unter anderem reaktive, niedrigviskose Verdünnungsmittel, wie α -Olefine, enthalten. Die Vernetzung der Beschichtungsmittel erfolgt dabei in erster Linie über eine Platin-katalysierte Additionsreaktion. Das reaktive Verdünnungsmittel wird über ein sogenanntes Trennadditiv in das Beschichtungssystem eingebracht. Bei diesen Trennadditiven, mit denen die Trenneigenschaften des Beschichtungssystems eingestellt werden können, handelt es sich um Siliconharze, im wesentlichen MQ-Harze, in dem entsprechenden, reaktiven Verdünnungsmittel, die dadurch hergestellt werden, daß eine toluolische bzw. xylolische Siliconharzlösung mit dem reaktiven höhersiedenden Verdünnungsmittel gemischt und das aromatische Lösungsmittel dann durch Destillation bei möglichst niedrigen Temperaturen entfernt wird. Solche Beschichtungsmassen enthalten in der Regel noch aromatisches Lösungsmittel, was unter anderem zu Emissionen bei der Verarbeitung führt.

Gegenstand der Erfindung sind Organopolysiloxanharzlösungen, die 1-Alkene mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen enthalten und frei sind von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Unter dem Begriff Organopolysiloxane sollen im Rahmen dieser Erfindung auch oligomere Siloxane verstanden werden.

Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen haben einen Gehalt an Organopolysiloxanharz von vorzugsweise 50 bis 90 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 60 bis 85 Gewichtsprozent.

Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen haben bei 25°C eine Viskosität von vorzugsweise 3 bis 10 000 mm²/s, besonders bevorzugt 50 bis 3 000 mm²/s.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen frei von anderen Kohlenwasserstoffen als 1-Alkene mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein

Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanharzlösungen, die frei sind von aromatischen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Stufe

mindestens ein Silan der Formel



und/oder dessen Hydrolysat $R_3SiOSiR_3$, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen organischen Rest bedeutet und
R¹ einen Alkylrest bedeutet,

und mindestens ein Silan der Formel



und/oder dessen Teilhydrolysat, wobei

R² gleich oder verschieden sein kann und Alkylrest bedeutet,

sowie gegebenenfalls Organosiliciumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silanen der Formel



und/oder deren Teilhydrolysate, wobei

- a 1 oder 2 ist,
 R³ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen organischen Rest bedeutet und
 R⁴ gleich oder verschieden sein kann und Alkylrest bedeutet, und

Organopolysiloxane der Formel



wobei

- R⁵ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen organischen Rest bedeutet und
 b eine ganze Zahl im Wert von 3 bis 8, vorzugsweise 4 oder 5, ist,

sowie deren Gemische,
 mit Wasser in Gegenwart von Säure umgesetzt wird, wobei der entstandene Alkohol zumindest zum Teil abdestilliert wird,

in einer 2. Stufe

die in der 1. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base sowie mindestens einer solchen Menge an endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff, die zur Erhaltung einer homogenen Reaktionsmasse ausreicht, umgesetzt wird und Wasser sowie Alkohol destillativ entfernt werden,

in einer 3. Stufe

die in der 2. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse mit Säure neutralisiert wird, gegebenenfalls endständig ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff teilweise sowie gegebenenfalls noch vorhandenes Wasser und Alkohol vollständig abdestilliert wird und das aus der Neutralisation entstandene, ausgefallene Salz entfernt wird sowie

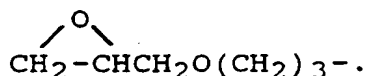
gegebenenfalls in einer 4. Stufe

die in der 3. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse teilweise von endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff befreit wird.

Bei den Resten R, R³ und R⁵ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise um einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für die Reste R, R³ und R⁵ sind jeweils unabhängig voneinander Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl-, Allyl-, n-5-Hexenyl-, 4-Vinylcyclohexyl- und der 3-Norbornenylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-Ethylcyclohexyl-, Cycloheptylreste, Norbornylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; Aarylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste als Rest R, R³ oder R⁵ sind jeweils unabhängig voneinander halogenierte Kohlenwasserstoffreste, wie der Chlormethyl-, 3-Chlorpropyl-, 3-Brompropyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl- und 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpropylrest, sowie der Chlorphenyl-, Dichlorphenyl- und Trifluortolylrest; Acyloxyalkylreste, wie der 3-Acryloxypropyl- und 3-Methacryloxypropylrest; Hydroxyalkylreste, wie der Hydroxypropylrest, und Reste der Formel



Bei den Resten R, R³ und R⁵ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander besonders bevorzugt um den Methyl- und Vinylrest.

Beispiele für die Reste R¹, R² und R⁴ sind die für Rest R, R³ und R⁵ angegebenen Beispiele für Alkylreste.

Bei den Resten R¹, R² und R⁴ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander bevorzugt um Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Bei den Resten R¹, R² und R⁴ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander besonders bevorzugt um den Methyl- und Ethylrest.

Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Silane der Formeln (I), (II) und gegebenenfalls (III) bzw. deren (Teil-)Hydrolysate eingesetzt, in denen R^1 , R^2 sowie R^4 die gleiche Bedeutung haben.

Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Teilhydrolysate von Silanen der allgemeinen Formel (II) und (III) eingesetzt werden, sind jeweils solche mit bis zu 15 Siliciumatomen bevorzugt.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silane der Formel (I) bzw. deren Hydrolysate, also Disiloxane, sind Trimethylethoxysilan, Vinyldimethylethoxysilan, Hexamethyldisiloxan, 1,3-Diphenyltetramethyldisiloxan, 1,3-Bis(allyl)tetramethyldisiloxan, 1,3-Divinyltetramethylsiloxan, wobei Hexamethyldisiloxan und 1,3-Divinyltetramethylsiloxan besonders bevorzugt sind.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silane der Formel (II) sind Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan und Tetra-n-propoxysilan, wobei Tetraethoxysilan und dessen Teilhydrolysat besonders bevorzugt ist.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Silane der Formel (III) sind Methyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, o,m,p-Tolytrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Chlorpropyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, o,m,p-Tolytriethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan und Dimethyldimethoxysilan, wobei Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, o,m,p-Tolytriethoxysilan und Propyltriethoxysilan bevorzugt eingesetzt werden.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Organopolysiloxane der Formel (IV) sind Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Dekamethylcyclopentasiloxan, wobei Octamethylcyclotetrasiloxan und Dekamethylcyclopentasiloxan bevorzugt sind.

Falls Silan der Formel (III) bzw. dessen Teilhydrolysat und/oder Organopolysiloxan der Formel (IV) eingesetzt wird, werden diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siliciumverbindungen eingesetzt.

Der Einsatz von Silan der Formel (III) bzw. dessen Teilhydrolysat sowie Organopolysiloxan der Formel (IV) ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht bevorzugt.

In der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise ein Gemisch aus Silanen der Formel (I) und/oder dessen Hydrolysat, insbesondere solches mit R gleich Methyl- oder Vinylrest, und Silan der Formel (II) und/oder dessen Hydrolysat im Molverhältnis, bezogen auf Si-Einheiten, von bevorzugt 0,4:1 bis 2,0:1, besonders bevorzugt 0,5:1 bis 1,5:1, eingesetzt, wobei R^1 in Formel (I) die gleiche Bedeutung hat wie R^2 in Formel (II).

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in der 1. Stufe zu einem Gemisch aus Silan der Formel (I) und/oder dessen Hydrolysat, Silan der Formel (II) und/oder dessen Teilhydrolysat sowie gegebenenfalls Organosiliciumverbindung der Formel (III) und/oder dessen Teilhydrolysat oder (IV) Wasser und Säure gegeben und vermischt.

Bei der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dabei Wasser in Mengen von vorzugsweise 5 bis 30 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gewichtsprozent, insbesondere 8 bis 18 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, eingesetzt.

Bei den in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Säuren kann es sich um die gleichen Säuren handeln, die auch bisher zur Hydrolyse von Silanen mit Alkoxygruppen verwendet wurden. Beispiele für derartige Säuren sind anorganische Säuren, wie HCl, HClO_4 , H_2SO_4 und H_3PO_4 , organische Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, wobei HCl bevorzugt eingesetzt wird.

Zur Erzielung einer homogenen Reaktionsmasse wird in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens Säure vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 50 mmol, besonders bevorzugt 2,5 bis 15 mmol, jeweils bezogen auf 1000 g der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, eingesetzt. Bei höheren Säurekonzentrationen wird im allgemeinen keine Homogenität der Reaktionsmasse erzielt. Beispielsweise hat sich bei der Verwendung der besonders bevorzugten HCl als Säure ein Konzentrationsbereich von 100 bis 500 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, als vorteilhaft herausgestellt.

Der bei der Hydrolyse in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens entstehende Alkohol wird während oder nach, insbesondere nach, der Hydrolyse ganz oder teilweise entfernt. Je nach Art des Alkohols bzw. der Einsatzmenge an Wasser kann das Destillat gewisse Mengen Wasser enthalten. Vorzugsweise wird der Alkohol nach der Hydrolyse in dem Maße abdestilliert, daß die Reaktionsmasse homogen bleibt.

Besonders bevorzugt werden 50 bis 90 Gewichtsprozent Alkohol, bezogen auf das Gesamtgewicht an entstandenen Alkohol, destillativ entfernt.

Die 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20°C bis zur Siedetemperatur der Reaktionsmasse, besonders bevorzugt von 50°C bis zur Siedetemperatur der Reaktionsmasse, und einem Druck zwischen bevorzugt 900 und 1100 hPa durchgeführt.

Die 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nach vorzugsweise 30 Minuten bis 5 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 3 Stunden, abgeschlossen.

Nach Beendigung der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Base in mindestens einer solchen Menge, die zur Erreichung einer basischen Reaktionsmasse notwendig ist, gegebenenfalls weitere Stoffe sowie endständig ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff zugegeben. Es handelt sich dabei je nach eingesetzter Base im allge-

meinen um Basenmengen im Bereich von 0,02 bis 2,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 2. Stufe vor der Destillation.

Vorzugsweise wird in der 2. Stufe soviel Base zugegeben, daß der pH-Wert im Bereich von 8,0 bis 14,0, bevorzugt von 9,0 bis 12,0, liegt.

Als Basen können in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens alle Basen eingesetzt werden, die auch bisher als Katalysatoren bei Kondensationsreaktionen eingesetzt wurden.

Beispiele für solche Basen sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Alkalisiliconate, wie Natriumsiliconat und Kaliumsiconat, Amine, wie beispielsweise Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und n-Butylamin, Ammoniumverbindungen, wie etwa Tetramethylammoniumhydroxid und Tetra-n-butylammoniumhydroxid, wobei Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Methylamin, Ethylamin und Diethylamin bevorzugt und Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Methylamin besonders bevorzugt sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten, endständig ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen um 1-Alkene mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen und 1-Hexadecen, wobei 1-Alkene mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1-Dodecen und 1-Tetradecen, besonders bevorzugt sind.

Der in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte endständig ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff wird mindestens in einer solchen Menge verwendet, die zur Erhaltung einer homogenen Reaktionsmasse ausreicht. Es handelt sich dabei bevorzugt um Mengen von bis zu 50 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt bis zu 40 Gewichtsprozent endständig ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 2. Stufe vor der Destillation. Insbesondere werden soviel Volumenteile an endständig ungesättigtem aliphatischem Kohlenwasserstoff zugegeben, wie Alkohol und gegebenenfalls Wasser in der 1. Stufe abdestilliert wurde.

Bei der in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführten Destillation werden das in der Reaktionsmischung enthaltene Wasser sowie der restliche Alkohol vollständig bzw. nahezu vollständig abdestilliert, wobei gegebenenfalls geringe Mengen an endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff mit abdestilliert werden.

Mit der in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführten Destillation wird vorteilhafterweise sofort nach der Basenzugabe begonnen. Die Destillation ist zur Erzielung eines von Alkoxy- und/oder Hydroxygruppen freien Organopolysiloxanharzes bzw. eines Organopolysiloxanharzes mit einem niedrigen Alkoxy- und/oder Hydroxygehalt notwendig.

Bei der Basenzugabe in der 2. Stufe zu der sauren Reaktionsmasse der 1. Stufe wird in geringen Mengen ein Salz gebildet, welches nach der Destillation in der 2. Stufe ausfallen kann. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll jedoch das gegebenenfalls ausgefallene Salz im Hinblick auf den Begriff der homogenen Reaktionsmasse in der 2. Stufe unberücksichtigt bleiben.

Die 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse und einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa durchgeführt.

Die 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist nach vorzugsweise 0,5 bis 5 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 3 Stunden, abgeschlossen.

Nach Beendigung der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die homogene Reaktionsmischung in einer 3. Stufe mit Säure neutralisiert, gegebenenfalls noch vorhandenes Wasser und Alkohol vollständig abdestilliert und das ausgefallene Salz entfernt. In dieser Verfahrensstufe kann auch, falls erwünscht, endständig ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff teilweise abdestilliert werden. Die Destillation in der 3. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei einem Druck von 5 bis 1100 hPa und einer Temperatur von 80 bis 180°C durchgeführt.

Zur Neutralisation sind als Säure alle in der 1. Stufe genannten Säuren geeignet, wobei vorzugsweise die gleiche Säure wie in der 1. Stufe verwendet wird.

Falls zur Neutralisation in der 3. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Wasser verdünnte Säuren verwendet werden und/oder die Destillation in der 2. Stufe nicht vollständig war, muß in der 3. Stufe Wasser abdestilliert werden, wobei nach der Destillation das in der Reaktionsmasse vorhandene Salz vollständig ausfällt.

Das ausgefallene Salz wird dann vorzugsweise durch Filtration von der Reaktionsmischung entfernt.

Nach Beendigung der 3. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann gegebenenfalls in einer 4. Stufe die erhaltene homogene Reaktionsmasse teilweise von endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise durch Destillation, befreit werden, wobei die Destillation vorzugsweise bei einem Druck von 5 bis 1100 hPa und einer Temperatur von 100 bis 180°C durchgeführt wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Hexamethyldisiloxan und/oder Trimethylethoxysilan gegebenenfalls im Gemisch mit 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan und/oder Vinyldimethylethoxysilan und Tetraethoxysilan und/oder dessen Teilhydrolysat in einer 1. Stufe

mit Wasser und 0,2 bis 50 mmol Säure, bezogen auf 1000 g der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, vermischt, bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse und einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa umgesetzt und entstandener Ethanol abdestilliert,

in einer 2. Stufe

die in der 1. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Methylamin, und einem endständig ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere einem 1-Alken mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse und einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa umgesetzt, wobei Wasser sowie Ethanol vollständig bzw. nahezu vollständig abdestilliert wird,

in einer 3. Stufe

die in der 2. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse mit Säure neutralisiert, gegebenenfalls Wasser und Ethanol vollständig und gegebenenfalls endständig ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff teilweise abdestilliert sowie das bei der Neutralisation entstandene, ausgefallene Salz abfiltriert sowie gegebenenfalls

in einer 4. Stufe

die in der 3. Stufe erhaltene Reaktionsmasse teilweise von endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff durch Destillation befreit.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Hexamethyldisiloxan und/oder Trimethylethoxysilan gegebenenfalls im Gemisch mit 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan und/oder Vinyltrimethylethoxysilan und Tetraethoxysilan und/oder dessen Teilhydrolysat

in einer 1. Stufe

mit Wasser und 100 bis 500 ppm HCl, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, vermischt, bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse und einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa umgesetzt und ca. 70 Gewichtsprozent des entstandenen Ethanols, bezogen auf die Gesamtmenge des entstandenen Ethanols, abdestilliert,

in einer 2. Stufe

die in der 1. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Methylamin, und 1-Alken mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1-Dodecen oder 1-Tetradecen, bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse und einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa umgesetzt, wobei Wasser sowie Ethanol vollständig bzw. nahezu vollständig abdestilliert,

in einer 3. Stufe

die in der 2. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse mit HCl neutralisiert, Wasser und gegebenenfalls Ethanol vollständig und gegebenenfalls 1-Alken teilweise abdestilliert und das bei der Neutralisation entstandene, ausgefallene Salz abfiltriert sowie

gegebenenfalls in einer 4. Stufe

die in der 3. Stufe erhaltene Reaktionsmasse teilweise von endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff durch Destillation befreit.

Die erfindungsgemäß hergestellten Harzlösungen haben einen Gehalt an Organopolysiloxanharz von vorzugsweise 50 bis 90 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 60 bis 85 Gewichtsprozent.

Das in den erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen enthaltene Organopolysiloxanharz hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von vorzugsweise 500 bis 10 000 g/mol und weist durchschnittlich keine oder höchstens bis zu 6 Molprozent Alkoxygruppen, bezogen auf tetrafunktionelle Si-Einheiten ($\text{SiO}_{4/2}$), und keine oder höchstens 0,4 Gewichtsprozent Si-gebundene Hydroxygruppen, bezogen auf das Gesamtgewicht an Organopolysiloxanharz, auf. Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen sowie das darin enthaltene Organopolysiloxanharz sind voll verträglich mit Organopolysiloxanen, wobei das Organopolysiloxanharz zumindest zum Teil, vorzugsweise jedoch ganz, in flüssigem Organopolysiloxan löslich ist.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen enthaltenen Organopolysiloxanharze sind $[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_x[\text{SiO}_{4/2}]_y$ mit Me gleich Methylrest und einem Verhältnis von x:y von 0,5 : 1 bis 1,5 : 1 sowie $[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_x[\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}]_y[\text{SiO}_{4/2}]_z$ mit Me gleich Methylrest, Vi gleich Vinylrest und einem Verhältnis von (x+y):z von 0,5 : 1 bis 1,5 : 1 und einem Verhältnis von x:y von 98:2 bis 50:50.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr einfach in der Durchführung ist, sehr gut reproduzierbar ist und hohe Raum-Zeit-Ausbeuten liefert. Als großer Vorteil hat sich gezeigt, daß der erfindungsgemäß eingesetzte, endständig ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff keinen chemischen Veränderungen, insbesondere keiner Isomerisierung und damit Wanderung der endständigen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, unterliegt, was zum Einsatz in Beschichtungsmitteln für den Selbstklebesektor (kurze Vernetzungszeiten) sehr wichtig ist, um reproduzierbare Trennwerte zu erzeugen. Der teilweise anfallende endständig ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff kann in den Prozeß rückgeführt werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine flüssig/flüssig-Phasentrennung durchgeführt wird und dadurch keine Ausbeuteverluste auftreten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxanharzlösungen haben den Vorteil, daß sie sehr stabil sind und über einen Zeitraum von mindestens einem Jahr bei 25°C und dem Druck der umgebenden Atmosphäre keine Viskositätsänderungen zeigen.

Aufgrund der homogenen Reaktionsführung und der niedrigen Säurekonzentrationen entsteht ein Harz mit einem nur geringen Anteil niedermolekularer Harzfraktionen, was sich bei einem Einsatz in Trennbeschichtungsmassen vorteilhaft auswirkt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Organopolysiloxanharzlösungen mit einer großen Reinheit und keinen Si-gebundenen Alkoxy- und/oder Hydroxygruppen bzw. einem niedrigen Gehalt an Alkoxy- und/oder Hydroxygruppen erhalten, die eine hohe Lagerstabilität besitzen.

Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen eignen sich für alle Anwendungen, für die auch bisher Organopolysiloxanharze bzw. deren Lösungen eingesetzt werden konnten, insbesondere natürlich für Anwendungen, bei denen die Anwesenheit auch schon geringer Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, unerwünscht ist.

Besonders bevorzugt finden die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen Verwendung in durch Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung vernetzbaren Organopolysiloxanzusammensetzungen, aus denen klebrige Stoffe abweisende Überzüge hergestellt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vernetzbare Organopolysiloxanzusammensetzungen, die

(A) Organopolysiloxan mit SiC-gebundenen organischen Resten mit endständiger aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung,

(B) Si-gebundenen Wasserstoff aufweisendes Organopolysiloxan,

(C) erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß hergestellte Organopolysiloxanharzlösung,

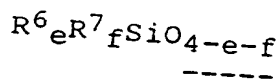
(D) Metallkomplex oder Metallverbindung der 3- Nebengruppe

sowie gegebenenfalls

(E) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung verzögernde Verbindung enthalten.

Die Komponenten (A), (B), (D) und (E) können die gleichen sein, die auch bisher in durch Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung vernetzbaren Massen eingesetzt werden konnten.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Organopolysiloxanen (A) um solche aus Einheiten der Formel



(V),

2

wobei

R⁶ gleich oder verschieden sein kann und aliphatisch gesättigte, gegebenenfalls substituierte SiC-gebundene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R⁷ gleich oder verschieden sein kann und SiC-gebundene organische Reste mit endständiger aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bedeuten,

e 0, 1, 2 oder 3 ist und

f 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe von e und f kleiner oder gleich 3 ist und Siloxan (A) pro Molekül durchschnittlich mindestens zwei Reste R⁷ aufweist.

Obwohl durch Formel (V) nicht ausgedrückt, können bis zu 5 % der Reste R⁶ im Organopolysiloxan (A) auch die Bedeutung von Alkoxyrest haben.

Vorzugsweise sind mindestens 90 % aller SiC-gebundenen Reste von Organopolysiloxan (A) Methylreste. Beispiele für Reste R⁶ sind die für R oben angegebenen Beispiele für aliphatisch gesättigte Reste.

Beispiele für Rest R⁷ sind der Vinyl-, Allyl-, 3-Butenyl-, 5-Hexenyl-, 7-Octenyl- und 9-Decenylrest, wobei der Vinyl- und 5-Hexenylrest besonders bevorzugt sind.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxan (A) pro Molekül durchschnittlich zwei organische Reste mit endständiger aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Siloxan (A) um Polydimethylsiloxane mit Dimethylvinylendgruppen.

erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxane (A) haben vorzugsweise bei 25°C eine Viskosität von 20 bis 100 mm²/s.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxane (A) weisen vorzugsweise Jodzahlen zwischen 1 und 30, besonders bevorzugt 2 bis 20, auf, wobei die Jodzahl die bei der Addition an die Doppelbindung verbrauchte Jodmenge in Gramm pro 100 Gramm eingesetztes, zu untersuchendes Material angibt.

Bei den Organopolysiloxanen (B) kann es sich um bisher bekannte lineare, verzweigte oder cyclische Organopolysiloxane handeln, die Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen.

Als Organopolysiloxane (B) werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



eingesetzt, wobei

R⁸ gleich oder verschieden sein kann und eine oben für R⁶ angegebene Bedeutung hat,
c 0, 1, 2 oder 3 ist und
d 0, 1 oder 2 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe von c + d kleiner oder gleich 3 ist und durchschnittlich mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

Obwohl durch Formel (VI) nicht ausgedrückt, können bis zu 8 % der Reste R⁸ im Organopolysiloxan (B) auch die Bedeutung von Alkoxyrest haben.

Die Organopolysiloxane (B) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 5 bis 1 000 mm²/s, besonders bevorzugt 10 bis 500 mm²/s, bei 25°C.

Vorzugsweise sind mindestens 50 % aller SiC-gebundenen Reste von Organopolysiloxan (B) Methylreste.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxan (B) pro Molekül durchschnittlich mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Organopolysiloxan (B) Si-gebundenen Wasserstoff im Bereich von 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Organopolysiloxans (B).

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird vorzugsweise Siloxan (B) in Mengen von 0,7 bis 5 Mol Si-gebundenen Wasserstoff, besonders bevorzugt 1,1 bis 3 Mol Si-gebundenen Wasserstoff, jeweils bezogen auf 1 Mol endständige aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung von Siloxan (A), eingesetzt.

Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Komponente (C) eingesetzten Organopolysiloxanharzlösungen haben vorzugsweise einen Gehalt an Organopolysiloxanharz von 50 bis 90 Gewichtsprozent.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird Organopolysiloxanharzlösung (C) vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 95 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 1 bis 90 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, eingesetzt.

Über die Menge an Organopolysiloxanharz in Form der eingesetzten Komponente (C) können die Trenneigenschaften der vernetzbaren Zusammensetzung reguliert werden. So erhöhen sich mit zunehmender Menge an Organopolysiloxanharz die Trennwerte.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernder Katalysator (D) können die gleichen Katalysatoren verwendet werden, die auch bei den bisher bekannten Zusammensetzungen zum Vernetzen von aliphatische Doppelbindungen enthaltenden Organopolysiloxanen mit Verbindungen, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten, zur Förderung der Vernetzung eingesetzt werden konnten. Es werden vorzugsweise Platinmetalle oder deren Verbindungen bzw. Komplexe, insbesondere Platinverbindungen bzw. -komplexe eingesetzt.

Beispiele für Katalysatoren (D) sind Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. PtCl₄, H₂PtCl₆ · 6H₂O, Na₂PtCl₄ · 4H₂O, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus H₂PtCl₆ · 6H₂O und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, insbesondere Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxankomplexe, Bis-(γ-picolin)-platindichlorid, Trimethylenpyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxidethylenplatin-(II)-dichlorid, Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, Cyclooctadien-Platindichlorid und Norbornadien-Platindichlorid.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird Katalysator (D) vorzugsweise in Mengen von 10 bis 1 000 Gewichts-ppm (parts per million), besonders bevorzugt 50 bis 200 Gewichts-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an erfindungsgemäßer Zusammensetzung und berechnet als elementares Platin, eingesetzt.

Beispiele für die die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung verzögernden Mittel (E), den sogenannten Inhibitoren, sind Alkinole, Fumarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure- und Maleinsäureester.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird Inhibitor (E) vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an erfindungsgemäßer Zusammensetzung, eingesetzt.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen vernetzbaren Organopolysiloxanmassen übliche Zusatzstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Organopolysiloxanmassen können nach bekannten Verfahren, wie einfaches Vermischen der einzelnen Bestandteile, hergestellt werden.

Vorteilhafterweise werden die erfindungsgemäßen Organopolysiloxanharzlösungen (C) im Gemisch mit Inhibitor (E) und gegebenenfalls Organopolysiloxan als sogenanntes Trennadditiv eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Trennadditive enthaltend erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß hergestellte Organopolysiloxanharzlösung (C), die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung verzögernde Verbindung (E) sowie gegebenenfalls Organopolysiloxan, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Organopolysiloxan mit Si-G-gebundenen organischen Resten mit endständiger aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und Si-gebundenen Wasserstoff aufweisendes Organopolysiloxan.

Die erfindungsgemäßen Trennadditive enthalten Inhibitor (E) in Mengen von bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gewicht der Harzlösung (C).

Falls die erfindungsgemäßen Trennadditive Organopolysiloxane enthalten, handelt es sich bevorzugt um Siloxane aus Einheiten der Formel (V) mit einer Viskosität von 30 bis 100 000 mm²/s, wobei Polydimethylsiloxane mit endständigen Vinylgruppen im genannten Viskositätsbereich besonders bevorzugt sind.

Falls die erfindungsgemäßen Trennadditive Organopolysiloxane enthalten, handelt es sich bevorzugt um Mengen von 1 bis 40 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gewicht der Harzlösung (C).

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Trennadditive zusätzlich zu Harzlösung (c), Inhibitor (E) und gegebenenfalls Organopolysiloxan keine weiteren Komponenten.

Die erfindungsgemäßen Trennadditive können nun auf bekannte Weise mit den anderen Komponenten (A), (B) und (D) zur Herstellung von vernetzbaren Organopolysiloxanzusammensetzungen, aus denen klebrige Stoffe abweisende Überzüge hergestellt werden können, vermischt werden.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Organopolysiloxanmassen können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher additionsvernetzbar Organopolysiloxanmassen eingesetzt worden sind, wie beispielsweise zur Herstellung von Trennbeschichtungen gegenüber klebenden Artikeln. So eignen sie sich beispielsweise zum Herstellen von Trenn-, Abdeck- und Mitläuferpapieren einschließlich Mitläuferpapieren, die bei der Herstellung von z. B. Gieß- oder Dekorfolien oder von Schaumstoffen, einschließlich solcher aus Polyurethan, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich weiterhin beispielsweise zur Herstellung von Trenn-, Abdeck- und Mitläuferpapieren, -folien, und -tüchern, für die Ausrüstung der Rückseiten von selbstklebenden Bändern oder selbstklebenden Folien oder der beschrifteten Seiten von selbstklebenden Etiketten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich auch für die Ausrüstung von Verpackungsmaterial, wie solchem aus Papier, Pappschachteln, Metallfolien und Fässern, z.B. Pappe, Kunststoff, Holz oder Eisen, das bzw. die für Lagerung und/oder Transport von klebrigen Gütern, wie Klebstoffen, klebrigen Lebensmitteln, z. B. Kuchen, Honig, Bonbons und Fleisch, Bitumen, Asphalt, gefetteten Materialien und Rohgummi, bestimmt ist bzw. sind. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Ausrüstung von Trägern zum Übertragen von Haftklebeschichten beim sogenannten "Transfer-Verfahren".

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien sowohl nach dem off-line Verfahren als auch nach dem in-line Verfahren.

Das Auftragen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Bei den klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, die im Rahmen der Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen beliebiger bei Raumtemperatur und 900 bis 1100 hPa fester Stoffe handeln.

Beispiele für derartige Oberflächen sind diejenigen von Papier, Holz, Kork und Kunststoffolien, z.B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder Glasfasern, keramischen Gegenständen, Glas, Metallen, mit Polyethylen beschichtetem Papier und von Pappen, einschließlich solcher aus Asbest. Bei dem vorstehend erwähnten Polyethylen kann es sich jeweils um Hoch-, Mittel- oder Niederdruck-Polyethylen handeln. Bei Papier kann es sich um minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Papiere, einschließlich

rohem, d. h. nicht mit Chemikalien und/oder polymeren Naturstoffen vorbehandeltes Kraftpapier mit einem Gewicht von 60 bis 150 g/m², ungeleimte Papiere, Papiere mit niedrigem Mahlgrad, holzhaltige Papiere, nicht satinierte oder nicht kalandrierte Papiere, Papiere, die durch die Verwendung eines Trockenglätzzylinders bei ihrer Herstellung ohne weitere aufwendigen Maßnahmen auf einer Seite glatt sind und deshalb als "einseitig maschinenglatte Papiere" bezeichnet werden, unbeschichtete Papiere oder aus Papierabfällen hergestellte Papiere, also um sogenannte Abfallpapiere, handeln. Bei dem erfindungsgemäß zu behandelnden Papier kann es sich aber auch selbstverständlich um hochwertige Papiersorten, wie saugarme Papiere, geleimte Papiere, Papiere mit hohem Mahlgrad, holzfreie Papiere, kalandrierte oder satinierte Papiere, Pergaminpapiere, pergamentisierte Papiere oder vorbeschichtete Papiere, handeln. Auch die Pappen können hoch- oder minderwertig sein.

Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Organopolysiloxanmassen können auf bekannte Art und Weise vernetzen gelassen werden, wobei der endständig ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff der erfindungsgemäß eingesetzten Komponente (C) bei der Vernetzung chemisch in die Siliconmatrix eingebaut wird.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 50°C bis 200°C, besonders bevorzugt 60 bis 150°C, und einem Druck von 900 bis 1100 hPa.

Als Energiequellen für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z. B. Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlen des Infrarotbereiches verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben den Vorteil, daß sie frei von aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, wodurch unerwünschte Emissionen bei den obengenannten Anwendungen, insbesondere bei höheren Temperaturen, vermieden werden können. Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen den Vorteil, das sie sehr stabil sind und Beschichtungen mit reproduzierbaren Trennwerten ergeben.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1000 hPa, und bei Raumtemperatur also bei etwa 20°C bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt. Alle in den Beispielen angeführten Viskositätsangaben sollen sich auf eine Temperatur von 25°C beziehen.

Beispiel 1

Zu 1800 g Tetraethoxysilan mit einem 40 %igen SiO₂-Anteil (käuflich erhältlich unter der Bezeichnung TES 40 bei der Wacker-Chemie GmbH, München), 730 g Hexamethyldisiloxan und 116 g 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan werden 420 g Wasser und 3,8 g 20 %ige Salzsäure gegeben und für eine Dauer von 2,5 Stunden bei einer Temperatur von 78°C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden innerhalb von einer Stunde 970 g Destillat abgenommen. Das erhaltene Destillat enthält 10 % Wasser und 90 % Ethanol. Das homogene Reaktionsgemisch versetzt man dann mit 990 g 1-Dodecen (käuflich erhältlich bei Chevron Chemical Houston, Genf) und 8 g einer 25 %igen Lösung von NaOH in Wasser und destilliert 560 g flüchtige Bestandteile ab. Das erhaltene Destillat besteht zu 56 % aus Ethanol, zu 42 % aus Wasser und zu 2 % aus 1-Dodecen. Anschließend neutralisiert man das homogene Reaktionsgemisch mit 5 ml 20 %iger Salzsäure und destilliert 15 g flüchtige Bestandteile ab. Dieses Destillat enthält 61 % Ethanol, 27 % Wasser und 12 % 1-Dodecen. Das vollständig ausgefallene Natriumchlorid wird dann abfiltriert.

Die so erhaltene Harzlösung wird in einem weiteren Verfahrensschritt durch destillative Entfernung von 568 g flüchtigen Bestandteilen bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 30 hPa aufkonzentriert. Das erhaltene Destillat besteht zu 1 % aus Ethanol und 99 % aus 1-Dodecen, das bei der Herstellung der Harzlösung wieder eingesetzt werden kann.

Es werden 1745 g einer Organopolysiloxanharzlösung mit einem Harzanteil von 78 % und einer Viskosität von 767 mm²/s erhalten. Nach einer Lagerung über einen Zeitraum von 2 Monaten bei 25°C ändert sich die Viskosität der Harzlösung nicht.

¹H-NMR-Messungen belegen, daß während der Harzherstellung keine Isomerisierung der endständigen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im 1-Dodecen auftritt. Es werden keine -CH=CH-Einheiten nachgewiesen.

Verdünnung man die erhaltene Harzlösung mit 1-Dodecen auf einen Harzgehalt von 50 %, so weist die resultierende Lösung eine Viskosität von 7,8 mm²/s und einen Gehalt an Si-gebundenen Hydroxylgruppen von 0,09 % und einen Restsäuregehalt von 3 ppm auf.

Vergleichsbeispiel 1

500 g einer gemäß der in Beispiel 3 der oben genannten Veröffentlichung DE 42 16 139 A beschriebenen Verfahrensweise mit den im erfindungsgemäßen Beispiel 1 angegebenen Mengenverhältnissen an Ausgangsstoffen hergestellten Lösung des MQ-Harzes aus [Me₃SiO_{1/2}]-, [(CH₂=CH)Me₂SiO_{1/2}]- und [SiO_{4/2}]-Einheiten mit Me gleich Methylrest in Toluol mit einem Festgehalt von 70 % werden mit 100 g 1-Dodecen vermischt und bei einer Temperatur von 75°C und einem Druck von 30 hPa 152 g flüchtige Bestandteile abdestilliert. Als Rückstand erhält man 448 g einer

78 %igen MQ-Harzlösung in 1-Dodecen mit einem Resttoluolgehalt von 0,9 % (ermittelt nach $^1\text{H-NMR}$ -Messungen) und einer Viskosität von 721 mm²/s.

Beispiel 2

Mit der in Beispiel 1 hergestellten 78 %igen Organopolysiloxanharzlösung wird eine Beschichtungsmasse durch Vermischen der folgenden Substanzen hergestellt:

70 Teile	78 %ige Harzlösung gemäß Beispiel 1,
20 Teile	eines α,ω -Dimethylvinylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 500 mm ² /s,
10 Teile	eines α,ω -Dimethylvinylsiloxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 20 000 mm ² /s,
5,3 Teile	eines α,ω -Trimethylsiloxypolymethylhydrogensiloxans mit einer Viskosität von 25 mm ² /s und einem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff von 1,62 %,
0,25 Teile	Ethynylcyclohexanol sowie

Platin in Form eines Platin-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einer solchen Menge, daß die gesamte Mischung einen Platingehalt von 100 ppm, bezogen auf elementares Platin, aufweist.

Die so zubereitete Mischung wird mit Hilfe eines metallischen Ziehstabes, einer sogenannten Handrakel, auf 65 g/m² schweres Pergaminpapier aufgezogen, so daß das Auftragsgewicht 1,5 g/m² beträgt.

Das so beschichtete Papier wird dann im Umluftschrank 12 Sekunden bei 150°C gehärtet. Jeweils ein Teil des beschichteten Papiers wird dann mit den Kautschukklebern der Bezeichnung "T-4154" und "K-7476" sowie Acrylkleber der Bezeichnung "A-7475" (jeweils käuflich erhältlich bei der Fa. Beiersdorf, D-Hamburg) abgedeckt. Die Lamine werden anschließend gemäß FINAT-Test Nr. 10 gealtert und geprüft. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1

Kleber	"T-4154"	"K-7476"	"A-7475"
Trennwerte [cN/cm ²]	109	290	192

Vergleichsbeispiel 2

Die in Beispiel 2 beschriebene Arbeitsweise wird wiederholt mit der Abänderung, daß zur Herstellung der Beschichtungsmasse anstelle von 70 Teilen der 78 %igen Harzlösung gemäß Beispiel 1 70 Teile der 78 %igen Harzlösung gemäß Vergleichsbeispiel 1 eingesetzt werden. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2

Kleber	"T-4154"	"K-7476"	"A-7475"
Trennwerte [cN/cm ²]	111	287	199

Bei der Aushärtung der Beschichtungsmasse entweicht Toluol.

Beispiel 3

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte 78 %ige Harzlösung wird im Gewichtsverhältnis von 1:1 mit einem α,ω -Dimethylvinylsiloxypolydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 500 mm²/s abgemischt. Auch nach mehrtägiger Lagerung bei 25°C und dem Druck der umgebenden Atmosphäre bleibt die Mischung völlig klar und homogen; Trübungen sind nicht festzustellen.

Patentansprüche

- Organopolysiloxanharzlösungen, die 1-Alkene mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen enthalten und frei sind von aromatischen Kohlenwasserstoffen.
- Organopolysiloxanharzlösungen gemäß Anspruch 1, die frei sind von anderen Kohlenwasserstoffen als 1-Alkene mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen.

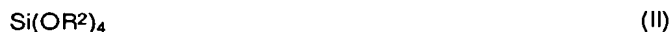
3. Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanharzlösungen, die frei sind von aromatischen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß
in einer 1. Stufe
mindestens ein Silan der Formel



und/oder dessen Hydrolysat $R_3SiOSiR_3$, wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen organischen Rest bedeutet und
R¹ einen Alkylrest bedeutet,

und mindestens ein Silan der Formel



und/oder dessen Teilhydrolysat, wobei

R² gleich oder verschieden sein kann und Alkylrest bedeutet,

sowie gegebenenfalls Organosiliciumverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silanen der Formel



und/oder deren Teilhydrolysate, wobei

a 1 oder 2 ist,

R³ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen organischen Rest bedeutet und

R⁴ gleich oder verschieden sein kann und Alkylrest bedeutet, und

NUM="(I)" Organopolysiloxane der Formel



wobei

R⁵ gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen organischen Rest bedeutet und

b eine ganze Zahl im Wert von 3 bis 8 ist,

sowie deren Gemische,

mit Wasser in Gegenwart von Säure umgesetzt wird, wobei der entstandene Alkohol zumindest zum Teil abdestilliert wird,

in einer 2. Stufe

die in der 1. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base sowie mindestens einer solchen Menge an endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff, die zur Erhaltung einer homogenen Reaktionsmasse ausreicht, umgesetzt wird und Wasser sowie Alkohol destillativ entfernt werden,

in einer 3. Stufe

die in der 2. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse mit Säure neutralisiert wird, gegebenenfalls endständig ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff teilweise sowie gegebenenfalls noch vorhandenes Wasser und Alkohol vollständig abdestilliert wird und das aus der Neutralisation entstandene, ausgefallene Salz entfernt wird sowie gegebenenfalls in einer 4. Stufe

die in der 3. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse teilweise von endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff befreit wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als endständig ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe 1-Alkene mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß Hexamethyldisiloxan und/oder Trimethylethoxysilan gegebenenfalls im Gemisch mit 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan und/oder Vinyltrimethylethoxysilan und Tetrae-

thoxysilan und/oder dessen Teilhydrolysat

in einer 1. Stufe

mit Wasser und 100 bis 500 ppm HCl, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmasse der 1. Stufe vor der Destillation, vermischt wird, bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse und einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa umgesetzt wird und ca. 70 Gewichtsprozent des entstandenen Ethanols, bezogen auf die Gesamtmenge des entstandenen Ethanols, abdestilliert werden,

in einer 2. Stufe

die in der 1. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse in Anwesenheit von Base, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Methylamin, und 1-Alken mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen bei der Siedetemperatur der Reaktionsmasse und einem Druck zwischen 900 und 1100 hPa umgesetzt wird, wobei Wasser sowie Ethanol vollständig bzw. nahezu vollständig abdestilliert wird,

in einer 3. Stufe

die in der 2. Stufe erhaltene homogene Reaktionsmasse mit HCl neutralisiert wird, Wasser und gegebenenfalls Ethanol vollständig und gegebenenfalls 1-Alken teilweise abdestilliert werden und das bei der Neutralisation entstandene, ausgefallene Salz abfiltriert wird sowie

gegebenenfalls in einer 4. Stufe

die in der 3. Stufe erhaltene Reaktionsmasse teilweise von endständig ungesättigtem aliphatischen Kohlenwasserstoff durch Destillation befreit wird.

6. Vernetzbare Organopolysiloxanzusammensetzungen, die

(A) Organopolysiloxan mit SiC-gebundenen organischen Resten mit endständiger aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung,

(B) Si-gebundenen Wasserstoff aufweisendes Organopolysiloxan,

(C) Organopolysiloxanharzlösung gemäß Anspruch 1 oder hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5,

(D) Metallkomplex oder Metallverbindung der 8. Nebengruppe

sowie gegebenenfalls

(E) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung verzögernde Verbindung enthalten.

7. Trennadditive enthaltend Organopolysiloxanharzlösung (C) gemäß Anspruch 1 oder hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung verzögernde Verbindung (E) sowie gegebenenfalls Organopolysiloxan, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Organopolysiloxan mit SiC-gebundenen organischen Resten mit endständiger aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und Si-gebundenen Wasserstoff aufweisendes Organopolysiloxan.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 6087

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X	EP-A-0 108 208 (GEN ELECTRIC) 16.Mai 1984 * Ansprüche 1-14 * * Seite 7, Zeile 3 - Zeile 12 * * Seite 9, Zeile 3 - Zeile 15 * ---	1,2,6,7	C08G77/02 C08G77/06 C08J3/09 C08G77/20 C08G77/22
D,X	EP-A-0 216 376 (GEN ELECTRIC) 1.April 1987 * Seite 3, Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 31 * * Seite 3, Spalte 4, Zeile 14 - Zeile 39 * * Seite 4, Spalte 6, Zeile 1 - Zeile 14 * ---	1,2,6,7	
P,X	EP-A-0 640 664 (DOW CORNING SA) 1.März 1995 * Anspruch 1 * * Seite 2, Zeile 28 - Zeile 38 * * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 29 * ---	1,2,6,7	
A,D	DE-A-42 16 139 (WACKER CHEMIE GMBH) 18.November 1993 * Ansprüche 1-5 * * Seite 4, Zeile 52 - Zeile 54 * ---	1	
A	EP-A-0 555 050 (GEN ELECTRIC) 11.August 1993 * Ansprüche 1,5 * ---	1	
A	EP-A-0 535 687 (WACKER CHEMIE GMBH) 7.April 1993 * Ansprüche 1,7 * * Seite 5, Zeile 41 - Zeile 46 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08G C08J C08K C09D C08L
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	11.Januar 1996	Depijper, R	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)